©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Oxypikrinsäure (Styphninsäure).

Von Dr. **J. Schreder.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

Im Jahre 1808 beschrieb zuerst Chevreul eine der Pikrinsäure ähnliche Nitrosäure, die er aus Fernambukextract erhalten hatte. — 1846 wurde diese Säure von Erdmann und fast gleichzeitig von Böttger und Will näher untersucht. Erdmann war zu ihr bei seiner Arbeit über das Euxanthon gelangt. Böttger und Will hatten gefunden, dass sie aus mehreren Harzen, dem Asant, Galbanum, Sagapenum, entsteht, und in der neueren Zeit empfahl Stenhouse das Extract des Sapanholzes als das beste Material für ihre Gewinnung[1].

Die Säure erhielt wegen ihres adstringirenden Geschmacks den Namen Styphninsäure. Ihre Formel wurde übereinstimmend zu $C_6H_3(NO_2)_3O_2$ gefunden. Sie enthält also um ein Atom Sauerstoff mehr als die Pikrinsäure und wurde demnach auch als Oxypikrinsäure bezeichnet.

Die Frage, von welcher Verbindung dieses Nitroproduct stammt, ist bisher weder durch das Experiment zu lösen versucht noch theoretisch discutirt worden. Nur R. Wagner[2] sprach gelegentlich seiner Untersuchung der Brenzmoringerbsäure, die er als Brenzcatechusäure erkannte, die Vermuthung aus, die Styphninsäure könnte die dieser Verbindung zugehörige Nitrosäure sein. Bekanntlich aber gibt es ausser dem Brenzcatechin noch zwei Isomere von der Formel $C_6H_6O_2$, das Hydrochinon und das Resorcin. Bezüglich der Oxyphensäure theilte mir Professor Hlasiwetz, unter dessen freundlicher Leitung ich diese Untersuchung ausgeführt habe, mit, dass er schon vor längerer Zeit vergeblich

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie. CXLI. 224.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie. LXXXIV. 285.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

versucht hat, aus ihr die Oxypikrinsäure zu erhalten. Noch weniger Aussicht auf diesen Erfolg bot das Hydrochinon, welches durch Salpetersäure zuerst in Chinhydron übergeht, und es wurde demnach viel wahrscheinlicher, dass das Resorcin die Stammverbindung der Styphninsäure sei. Man kann in dieser Vermuthung durch die Überlegung bestärkt werden, dass aus der Mehrzahl der Styphninsäure liefernden Substanzen bereits Resorcin gewonnen worden ist, und ich habe daher eine Quantität Styphninsäure dargestellt und sie zunächst mit dem kürzlich von Stenhouse[1] erhaltenen Trinitroresorcin verglichen. Zu diesem Vergleich stand mir ein Trinitroresorcin zu Gebote, welches von Dr. Weselsky im Verlauf seiner Untersuchung einiger Abkömmlinge des Resorcins dargestellt worden war. Die Styphninsäure gewann ich nach der empfehlenswerthen Vorschrift von Stenhouse aus Sapanholzextract in reichlicher Menge. Das Rohproduct wurde wiederholt durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt. Es war aber so lange in seinem Äusseren und in seiner Art zu krystallisiren von dem Trinitroresorcin etwas verschieden, als nicht eine kleine Beimengung einer zweiten verunreinigenden Verbindung durch partielle Fällung der heissen Säurelösung mittelst Bleizuckers entfernt war.

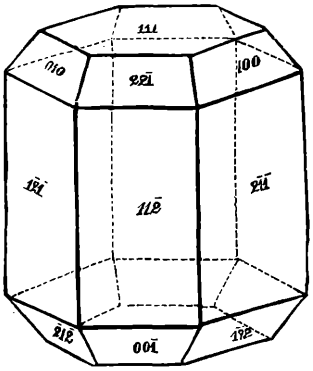
Als in die, von dem geringen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, dann filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure versetzt wurde, fiel die Nitrosäure in körnigen sandigen Krystallen heraus, während sie bis dahin in feinen, weichen, nadelförmigen Krystallen erschienen war. Die etwas dunklere Färbung, die das sandige Präparat noch hatte, verschwand beim Erwärmen mit etwas concentrirter Salpetersäure; dann wurde es mit kaltem Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nunmehr zeigten Styphninsäure und Trinitroresorcin im Äusseren und bei allen Reactionen genau die gleichen Erscheinungen, so dass die Identität dieser beiden Verbindungen als feststehend betrachtet werden darf. Die Analysen ergaben:

---

[1] Chem. Cent. 1870. S. 675.

	$C_6H_3N_3O_8$	Styphninsäure (Schreder) gefunden		Trinitroresorcin (Weselsky)
	Berechnet	I.	II.	
C_6	— 29·38	29·42	29·41	29·29
H_3	— 1·22	1·64	1·62	1·44

Das Trinitroresorcin kann durch freiwilliges Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung in prächtigen grossen schwefelgelben Krystallen erhalten werden, die nach einer Messung, die ich der Gefälligkeit des Herrn Professor Ditscheiner verdanke, folgende Verhältnisse zeigen:



Krystallform. Hexagonal. Optisch negativ.

$a : c = 1 : 160553$

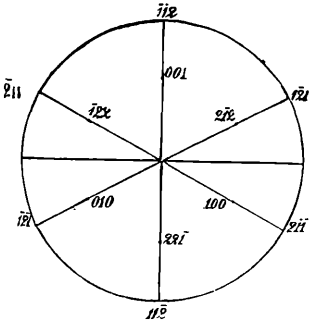
$\xi = 84° 52' = xy = yz = xz.$

Beobachtete Flächen:

Die Endfläche 111.

Die sechsseitige Pyramide $110 \cdot 22\bar{1}$.

Das sechsseitige Prisma $2\bar{1}\bar{1}$.



	Berechnet	Beobachtet	
		Trinitroresorcin	Styphninsäure
$100 \cdot 22\bar{1} =$	—	50°13′	50°12′
$100 \cdot \bar{1}2\bar{1} =$	115°6′	115 7	115 8
$100 \cdot 1\bar{2}1 =$	64 54	—	—
$111 \cdot 100 =$	58 5	57 58	57 56
$111 \cdot 2\bar{1}\bar{1} =$	90 0	90 0	90 0
$100 \cdot 2\bar{1}\bar{1} =$	31 55	31 48	31 2
$11\bar{2} \cdot 2\bar{1}\bar{1} =$	60 0	60 0	—
$100 \cdot \bar{1}22 =$	116 10	—	—
$100 \cdot 001 =$	94 40	—	—

Die krystallographische Übereinstimmung beider ist somit eine vollständige.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Triamidoresorcin.

Erwärmt man in einem geräumigen Kolben Trinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure, so hat eine stürmische Reaction statt, die, wenn sie zu Ende ist, eine etwas dickliche Flüssigkeit von meist dunkelrother Farbe hinterlässt. Diese Farbe wenigstens muss sie haben, wenn die Umsetzung vollständig gewesen sein soll. Ist die Flüssigkeit nur grünbraun, so muss noch mit neuen Mengen Zinn und Salzsäure erwärmt werden, bis sie roth geworden ist. Alsdann krystallisirt sie auch beim Erkalten, wenn sie concentrirt genug war, von selbst, oder doch auf Zusatz neuer Mengen von concentrirter Salzsäure. Das Product ist ein etwas gefärbter aus feinen Prismen bestehender Krystallbrei, welchen man zunächst auf einem Trichter abtropfen lässt, und hierauf auf porösen Thonplatten von der sauren Lauge befreit. Zur Reinigung löst man es in möglichst wenig warmen Wasser, filtrirt, und versetzt das Filtrat wieder mit concentrirter Salzsäure.

Nur auf diese Weise lässt sich die in Wasser sehr lösliche Substanz ohne Verlust umkrystallisiren. Sie wird wieder auf porösen Platten vorgetrocknet, dann mit Alkohol gewaschen und schliesslich unter der Luftpumpe ganz ausgetrocknet. Sie ist farblos, zeigt in ihrer breiigen Form einen schönen Atlasglanz und oxydirt sich in ihrer wässerigen Lösung an der Luft äusserst rasch unter schöner rother Färbung. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung des salzsauren Triamidoresorcins verbunden mit Zinnchlorür. Das Salz war im Vacuum getrocknet. Im Wasserbade beginnt es bereits sich zu zersetzen.

1. 0·308 Gramm Substanz gaben 0·175 Kohlensäure und 0·087 Wasser.
2. 0·647 Grm. Substanz gaben 0·967 Silberchlorid.
3. 0·5695 Grm. Substanz gaben 0·182 Zinnoxyd.
4. 0·67 Grm. Substanz gaben 0·215 Zinnoxyd.

$$C_6H\begin{cases} OH \\ OH \\ NH_2\cdot HCl \\ NH_2\cdot HCl \\ NH_2\cdot HCl \end{cases} + SnCl_2 + H_2O$$

		Berechnet	Gefunden	
C_6	—	15·25	15·49	—
H_{14}	—	2·96	3·13	—
Sn	—	25·02	25·13	25·24
C_5	—	37·64	36·96	—

Aus dieser Zinn-Doppelverbindung lässt sich zunächst das salzsaure Triamidoresorcin leicht gewinnen, wenn man aus der wässerigen Lösung desselben das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, und das vom Schwefelzinn ablaufende wasserhelle Filtrat unter der Luftpumpe eindampft. Bei passender Concentration krystallisirt dann die Verbindung oft in sehr schönen grossen Krystallen, die nur etwas gelblich gefärbt sind. Aus concentrirten Lösungen erhält man zu Drusen vereinigte Nadeln. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser. Aus einigermaassen concentrirten Lösungen fällt sie auf Zusatz von Salzsäure schnell heraus. Sie färbt sich an der Luft bald roth, und zersetzt sich trocken sowohl wie gelöst schon beim Erwärmen auf 100°, wobei sie zuerst roth, dann braun wird.

Versetzt man eine Lösung der reinen Verbindung mit Ammoniak, so bemerkt man zuerst eine gelbliche, schnell ins Braune und Grüne übergehende Färbung, und bald darauf erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen, graugrünen Nädelchen, die einen schönen metallischen Glanz besitzen. Mit Ätzkali entsteht in der wässerigen Lösung eine aus dem Rothgelben bei Berührung mit der Luft schnell ins Dunkelkönigsblaue übergehende Färbung. Auch wenn man eine mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung über Quecksilber mit Ammoniak zusammenbringt, färbt sie sich bald und wird zuletzt fast undurchsichtig blau. Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

1. 0·298 Grm. Substanz gaben 0·280 Grm. Kohlensäure und 0·135 Grm. Wasser.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

2. 0·304 Grm. Substanz gaben 0·285 Grm. Kohlensäure und 0·135 Grm. Wasser.
3. 0·568 Grm. Substanz gaben 0·867 Silberchlorid.
4. 02995 Grm. gaben 36·75 CC. Stickstoff bei 754·4 Mm. Bar. und 13° C.

Der Formel $C_6H \begin{cases} OH \\ OH \\ NH_2 \cdot HCl \\ NH_2 \cdot HCl \\ NH_2 \cdot HCl \end{cases} + H_2O$ entspricht

		Berechnet	Gefunden	
C_6	—	25·49	25·62	25·55
H_{14}	—	4·95	5·03	4·93
N	—	14·86	14·41	—
Cl	—	37·68	37·74	—

Salzsaures Amidodiimidoresorcin.

Mit diesem Namen kann man eine Verbindung bezeichnen, welche dem salzsauren Amidodiimidophenol parallel ist. Heinzel[1] erhielt diese letztere durch die Behandlung einer Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit Eisenchlorid in der Form kleiner brauner Krystalle die im reflectirten Licht einen blauen metallischen Glanz zeigen. Eine Lösung von salzsaurem Triamidoresorcin färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkel kirschroth und gibt bei einiger Concentration sofort, bei grösserer Verdünnung auf Zusatz von Salzsäure eine Ausscheidung kleiner dunkelrother Nadeln mit blauem metallischem Glanz, der Verbindung Heinzel's ähnlich. In noch einfacherer Weise entsteht der Körper, wenn man durch eine Lösung des salzsauren Triamidoresorcins so lange Luft saugen lässt, bis sie ganz dunkelroth geworden ist. Schon während dieser Operation erfüllt sich meistens die Flüssigkeit mit den schönen rothen Nadeln die fast quantitativ erhalten werden, wenn hinterher noch etwas Salzsäure zugesetzt wird, was ihre Löslichkeit im Wasser vermin-

[1] Erdmann's Journal 100. S. 216.

dert. Sie sind in kaltem Wasser nicht allzu löslich, und lassen sich durch Eindampfen einer solchen Lösung nur zum kleinsten Theile wieder erhalten. Die Hauptmenge zersetzt sich unter Bildung einer braunen Ausscheidung. Lässt man aber eine kalt bereitete Lösung unter der Luftpumpe verdampfen, so kann man die Verbindung in prachtvollen 5 bis 6 Mm. langen, flachen schmalen Nadeln erhalten. Ätzkali verwandelt die rothe Farbe ihrer Lösung in eine dunkel königsblaue. Die Analyse führt zur Formel $C_6H_8N_3O_2Cl$ (bei 100° getrocknet) und die Bildung der Verbindung ist demnach offenbar:

$$C_6H\begin{cases}OH\\OH\\NH_2\cdot HCl\\NH_2\cdot HCl\\NH_2\cdot HCl\end{cases} + Fe_2Cl_6 = C_6H\begin{cases}OH\\OH\\NH\\NH\\NH_2\cdot HCl\end{cases}> + 4HCl + Fe_2Cl_4$$

Die Analyse ergab:

1. 0·2865 Grm. Substanz gaben 0·391 Grm. Kohlensäure und 0·111 Grm. Wasser.
2. 0·3005 Grm. Substanz gaben 0·405 Grm. Kohlensäure und 118 Grm. Wasser.
3. 0·393 Grm. Substanz gaben 0·2975 Grm. Silberchlorid.
4. 0·3195 Grm. Substanz gaben 62·5 CC. Stickstoff bei 752·4 Mm. Barom. und 16° C.

$$C_6H\begin{cases}OH\\OH\\NH\\NH\\NH_2\cdot HCl\end{cases}>$$

		Berechnet	Gefunden	
C_6	—	37·46	37·21	36·83
H_8	—	4·22	4·31	4·37
N_3	—	22·16	22·53	—
Ce	—	18·73	18·70	—

Unter den Reactionen des salzsauren Triamidoresorcins ist erwähnt, dass eine mit Ammoniak versetzte Lösung desselben bei Luftzutritt kleine grüne metallglänzende Nadeln ausscheidet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn mit Ammoniakdämpfen beladene Luft durch eine solche Lösung aspirirt wird, und endlich verwandeln sich mit Wasser zu einem Brei angerührte Krystalle des rothen salzsauren Amidodiimidoresorcins augenblicklich in diese grüne Verbindung, wenn man Ammoniak hinzutröpfelt. Dieselbe ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, besitzt besonders im aufgeschlämmten Zustande den dunkelgrünen Metallglanz in hohem Grade, ist auch in Alkohol und Äther unlöslich, wird aber von verdünnter Kalilauge sofort mit prachtvoll blauer Farbe gelöst. Nach dem Trocknen an der Luft stellt sie ein Haufwerk verfilzter Nadeln dar, welche bei 100° noch an Gewicht abnehmen und dabei dunkelblau und glanzlos werden. Die Analyse zeigte, dass ihnen die Zusammensetzung der vorigen Verbindung minus Salzsäure zukommt, dass sie also einfach Amidodiimidoresorcin sind. Während demnach das Trinitroresorcin bei der Reduction sich bisher genau so verhielt, wie die Pikrinsäure nach der schönen Untersuchung von Heinzel, hat hier der Unterschied statt, dass das Amidodiimidoresorcin isolirbar ist, während das Amidodiimidophenol nach Heinzel nicht isolirt erhalten werden kann[1].

Der Formel $C_6H\begin{cases}OH\\OH\\NH\\NH\\NH_2\end{cases}> + H_2O$ entspricht Rechnung und Versuch wie folgt.

1. 0·319 Grm. Substanz gaben 0·491 Grm. Kohlensäure, 0·150 Grm. Wasser.
2. 0·315 Grm. Substanz gaben 0·484 Grm. Kohlensäure, 0·142 Grm. Wasser.
3. 0·294 Grm. Substanz gaben 61·5 CC. Stickstoff bei 750·3 Mm. Bar. und 15° C.

---

[1] Erdmann. Journ. f. p. Ch. Bd. 100, S. 220.

		Berechnet	Gefunden	
C_6	—	42·11	41·97	41·91
H_9	—	5·2	5·22	5·02
N_3	—	24·56	24·16	—
O_3	—	28·31	—	—
		100·00		

Es entspricht also, wie man sieht, der einbasischen Pikrinsäure die zweibasische Oxypikrinsäure genau so wie der zweiatomige Alkohol-Resorcin dem einatomigen Phenol.

Man kann auch, scheint es, nach dem Auftreten der Oxypikrinsäure bei der Behandlung irgend einer Substanz mit Salpetersäure, sofort auf die mögliche Entstehung des Resorcins aus derselben einen Schluss ziehen. Denn so wie die im Eingange genannten Harze, die Oxypikrinsäure liefern, bei der Behandlung mit Ätzkali Resorcin geben, so gibt auch, wie ich gefunden habe, bei der letzteren Reaction das Sapanholzextract Resorcin in ansehnlicher Menge.

Dabei aber tritt noch eine durch Blei fällbare Verbindung anderer Art auf, die gut krystallisirt ist, und von der Spuren genügen, um in Lösung von Eisenchlorid intensiv roth gefärbt zu werden. Über diese Verbindung, die zu untersuchen ich im Begriffe bin, behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Auch habe ich schon vorläufige Versuche über die Purpursäure des Trinitroresorcins gemacht, die ich zu vervollständigen gedenke.

Endlich liegt es nach alle dem nahe, zwei Verbindungen noch auf ihre Beziehung zum Resorcin zu untersuchen, die beide mit Salpetersäure Trinitroresorcin liefern: das Euxanthon und das Osorelon.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.